

Изучение адсорбции комплексов никеля, меди и железа с основаниями Шиффа на поверхности углеродных материалов и ее влияние на структуру образующихся полимерных пленок

02.00.04 – Физическая химия

Положенцева Юлия Александровна

Цель работы -

изучение закономерностей адсорбции комплексов никеля, меди и железа с основаниями Шиффа на углеродных материалах (чешуйчатом графите и стеклоуглероде), а также установление связи между строением адсорбционного слоя и структурой образующихся полимерных комплексов

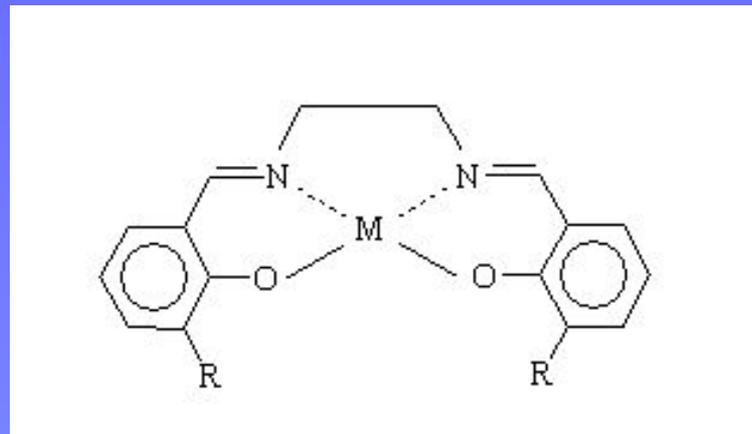
Научная новизна

- Впервые получены количественные данные по адсорбции комплексов никеля (II), меди (II) и железа (III) на поверхности чешуйчатого графита
- Впервые получены данные о емкости двойного электрического слоя (ДЭС) стеклоуглеродного электрода в ацетонитрильных растворах комплексов никеля (II), меди (II), железа (II) и железа (III) с основаниями Шиффа различной концентрации
- Впервые получены данные о морфологии адсорбционных слоев на основе комплексов никеля (II) и меди (II) с основаниями Шиффа методом атомно-силовой микроскопии.

Практическая значимость

Показана возможность прогнозирования структуры и свойств полимерных пленок комплексов никеля (II), меди (II), железа (II) и железа (III) с основаниями Шиффа на основе изучения закономерностей их адсорбции.

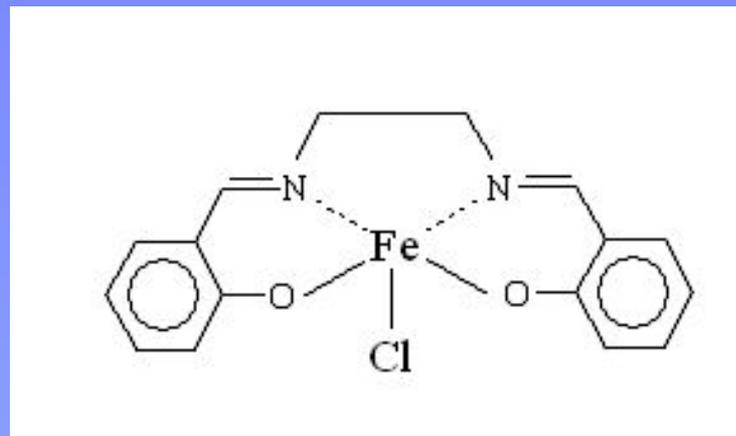
Объекты исследования



M = Cu (II), Ni (II), Fe (II);

R = H, – [M(SalEn)] – N, N'-этилен-бис(салицилидениминато)металл (II);

R = CH₃O, – [M(CH₃O-SalEn)] – N,N'-этилен-бис(3-метоксисалицилидениминато) металл (II).



[Fe(SalEn)Cl] - N, N'-этилен-бис(салицилидениминато)хлор железо (III).

Изучение адсорбции комплексов на поверхности чешуйчатого графита

Марка графита	Гранулометрический состав (мас. %)			Зольность, мас. %, не более	Насыпной вес, т/м ³
	> 0,315 мм	> 0,16 мм	< 0,16 мм		
«FG+198»	2,2	69,8	28,0	2,0	0,48

$$\Delta n = (C^0 - C) \cdot V$$

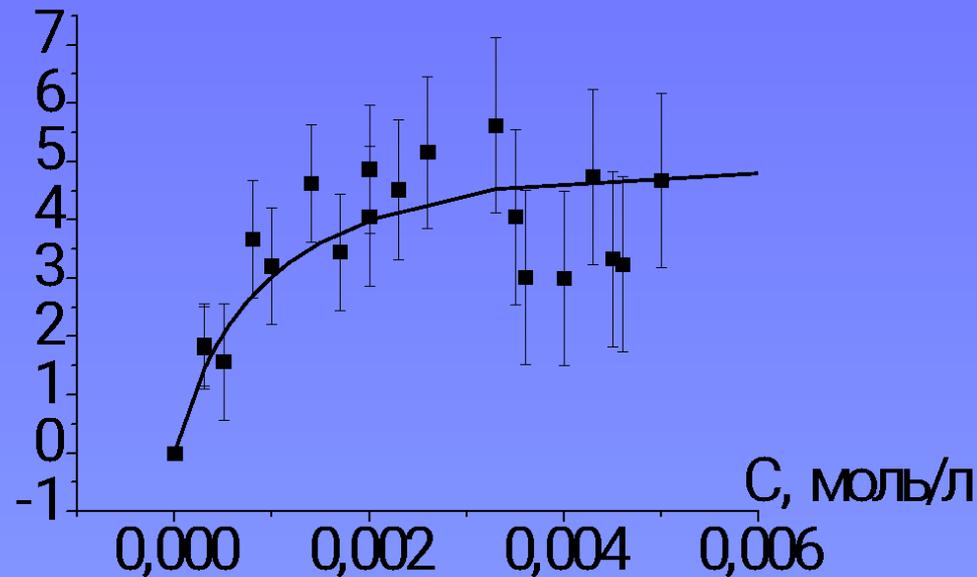
C^0 и C - концентрации комплексов в исходном растворе и в растворе, в котором часть растворенного вещества адсорбировалась на поверхности графита; V - объем раствора;

$$\Gamma = \frac{\Delta n}{A}$$

A - удельная поверхность графита.

Изотерма адсорбции комплекса [Ni(SalEn)]

$\Gamma \times 10^6$, моль/м²

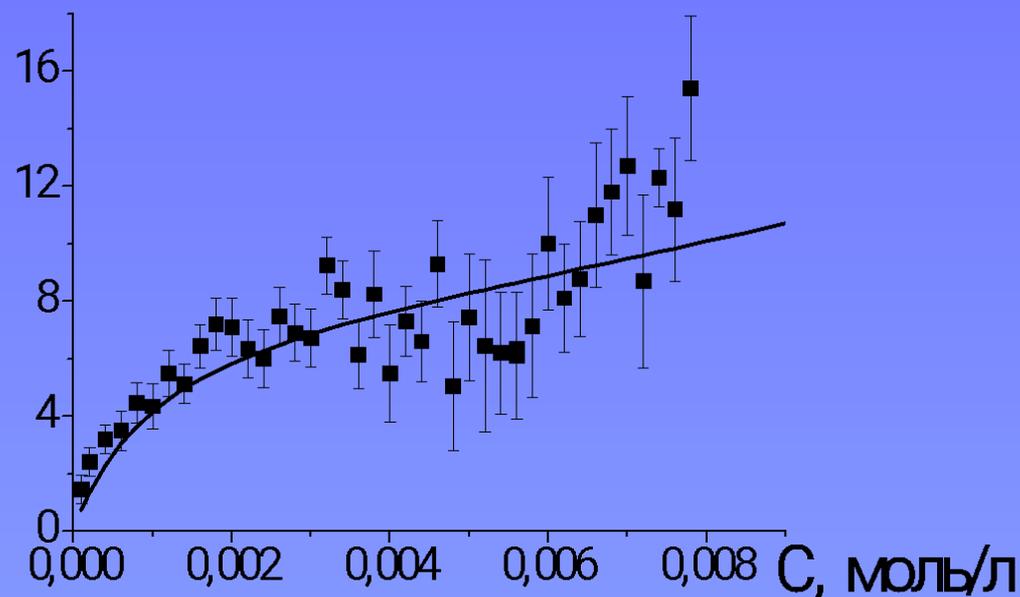


Изотерма адсорбции комплекса [Ni(SalEn)] на чешуйчатом графите при температуре $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$; (■) - экспериментальные данные, (—) описание экспериментальных данных изотермой Лэнгмюра.

$$\Gamma_{\max} = (4,5 \pm 1,5) \times 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Изотерма адсорбции комплекса [Ni(CH₃O-SalEn)]

$\Gamma \times 10^6$, моль/м²



Изотерма адсорбции комплекса [Ni(CH₃O-SalEn)], полученная на чешуйчатом графите при температуре $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$, описанная изотермой БЭТ. $\Gamma_{\text{max}} = (8 \pm 2) \times 10^{-6}$ моль/м².

Вычисление термодинамических параметров, характеризующих адсорбцию комплексов МЕТАЛЛОВ

$$\Delta(\Delta G_{A,G}^0) = \Delta G_{A,G}^0 - (\Delta G_{A,G}^0)^{air}$$

$\Delta G_{A,G}^0$ - энергия Гиббса адсорбции, соответствующая изотерме Генри;

$(\Delta G_{A,G}^0)^{air}$ - энергия Гиббса адсорбции на границе воздух/раствор.

$$f^\infty \cong \frac{1}{X^{sat}}$$

f^∞ - коэффициент активности вещества в объеме раствора;

X^{sat} - мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе.

$$\ln f^\infty \cong p_1 \ln f^{ads}$$

$$p_1 = 2.1 \pm 0.1$$

f^{ads} - коэффициент активности вещества в поверхностном слое.

Адсорбционные параметры для комплексов никеля (II)

Комплекс	$\Gamma_{\max} \times 10^6,$ моль/м ²	$\Delta G_{A,G}^0,$ кДж/моль	$\Delta(\Delta G_{A,G}^0),$ кДж/моль	f^{ads}
[Ni(SalEn)]	4,5	-24,5	-14,0	46
[Ni(CH ₃ O-SalEn)]	8,0	-	-	22

Термодинамические параметры, характеризующие адсорбцию комплексов [Ni(SalEn)] и [Ni(CH₃O-SalEn)] на поверхности чешуйчатого графита при температуре $(25 \pm 3)^{\circ}\text{C}$

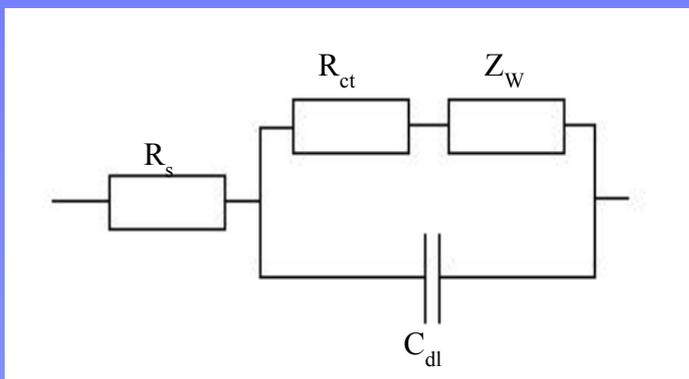
Метод спектроскопии фарадеевского импеданса

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_{ct}}$$

C_{dl} – емкость ДЭС;

f_{\max} – значение частоты, выраженное в Гц;

R_{ct} – сопротивление переносу заряда.

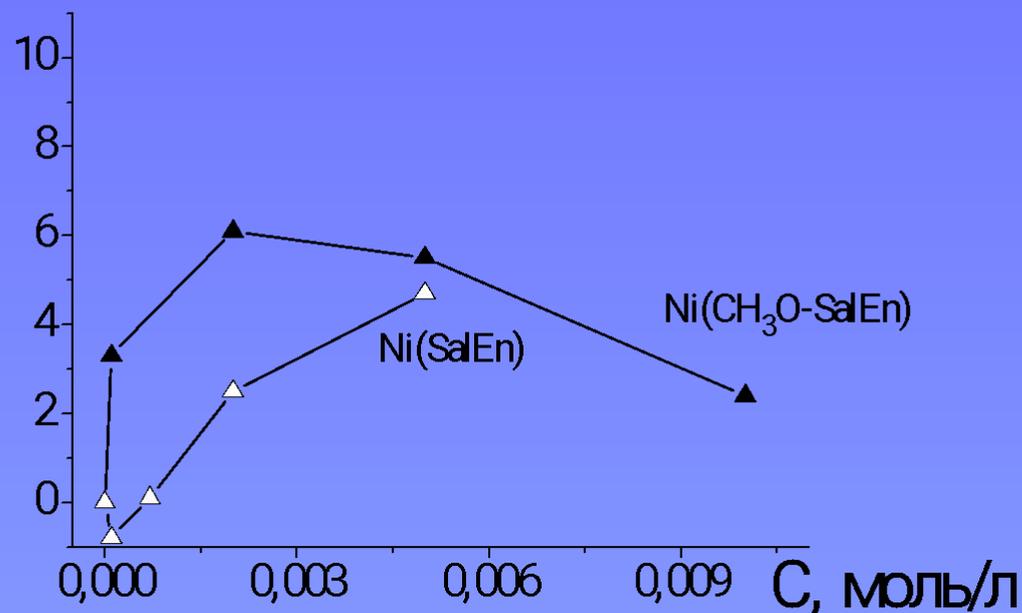


Эквивалентная схема электрической ячейки: R_s - омическое сопротивление раствора электролита, Z_w - импеданс Варбурга, соответствующий условиям полубесконечной диффузии.

Состав растворов, содержащих различные концентрации комплекса металла: $C((C_5H_5)_2Fe) = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $C((Et_4N)BF_4) = 0,1$ моль/л. Рабочее значение потенциала 0,44 В, амплитуда переменного напряжения 5 мВ, диапазон частот 0,1 – 100 000 Гц.

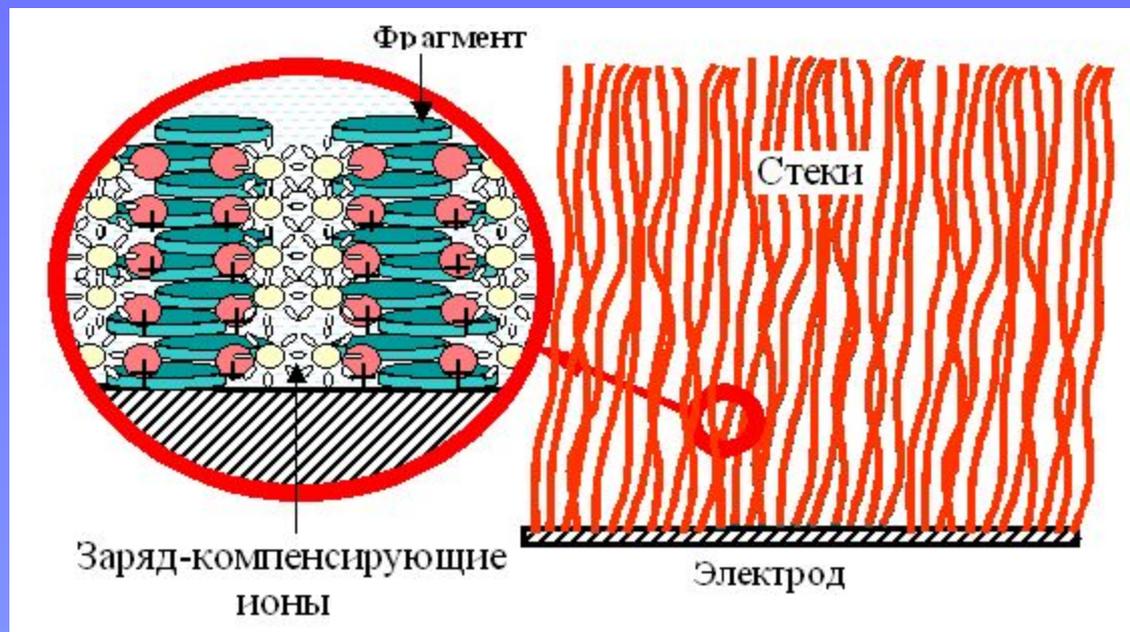
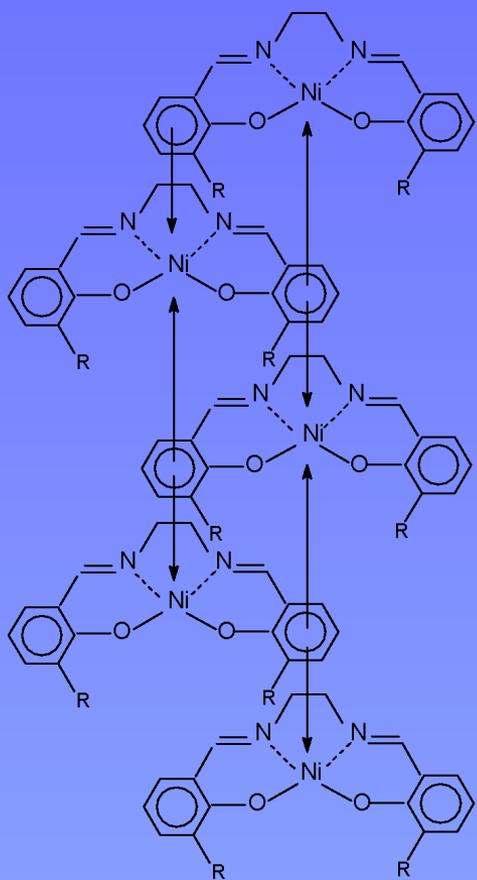
Изменение емкости ДЭС в растворах комплексов никеля (II)

ΔC , мкФ/см²



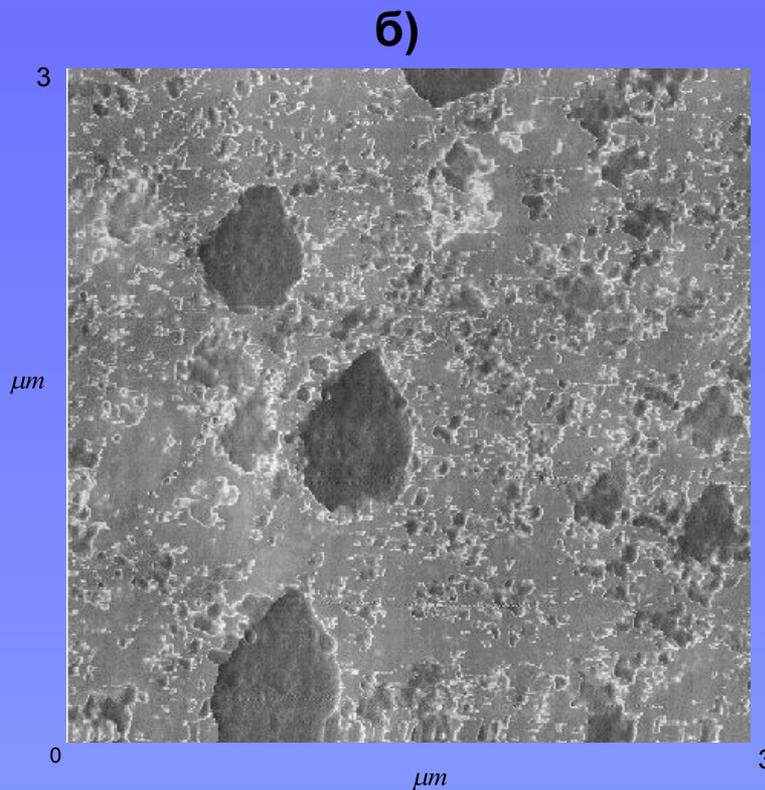
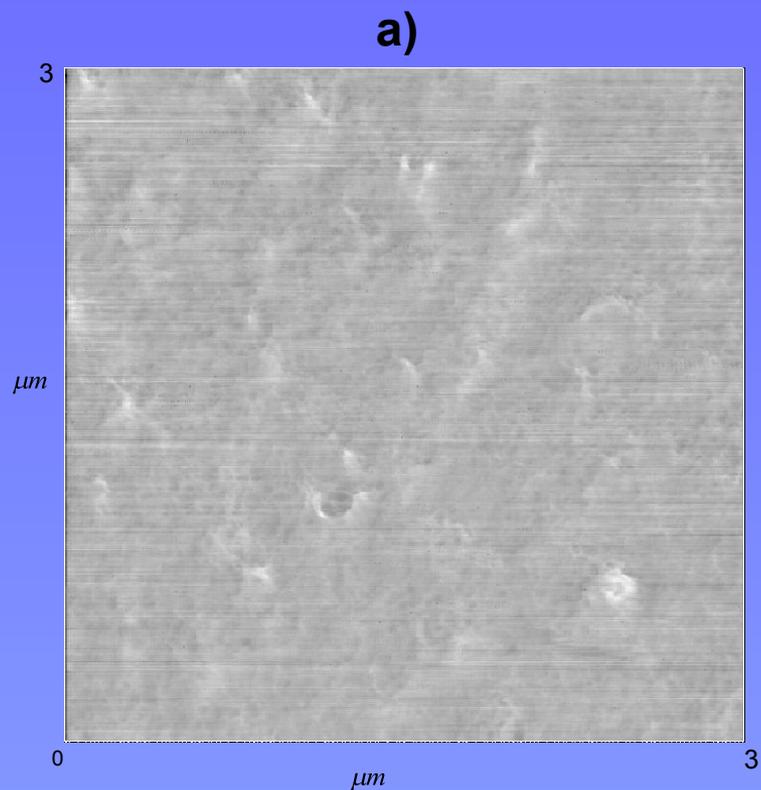
Зависимость изменения емкости ДЭС в растворах комплексов $[Ni(SalEn)]$ и $[Ni(CH_3O-SalEn)]$ по сравнению с раствором фонового электролита от концентрации комплекса в растворе.

Стековая модель строения полимерных комплексов поли-[M(Schiff)]



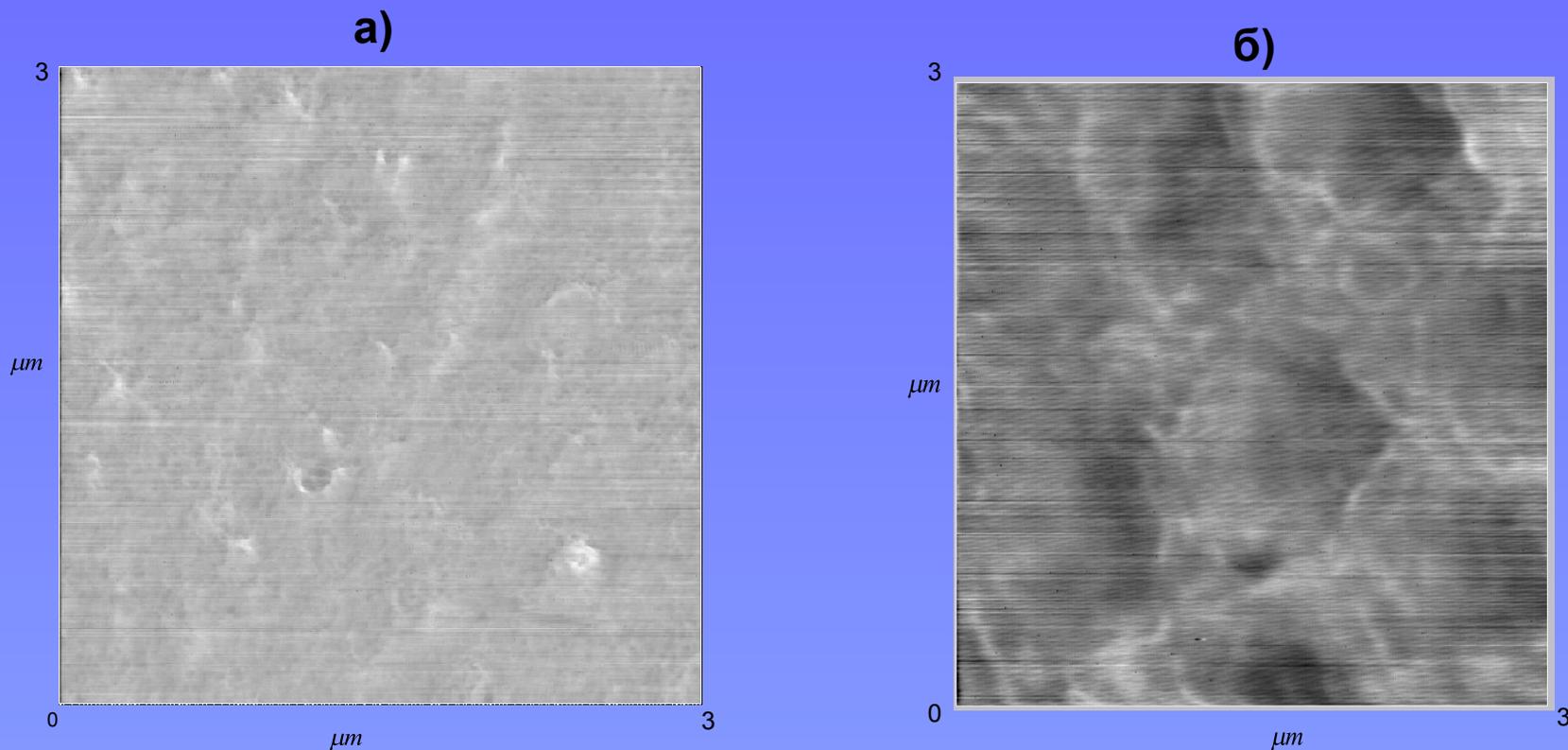
В стеке отдельные фрагменты связаны между собой либо за счет взаимодействия π -электронного облака ароматической части одной молекулы и металлического центра другой, либо за счет взаимодействия d-орбиталей металлических центров двух молекул

Изучение морфологии адсорбционного слоя комплекса [Ni(SalEn)] методом атомно-силовой микроскопии



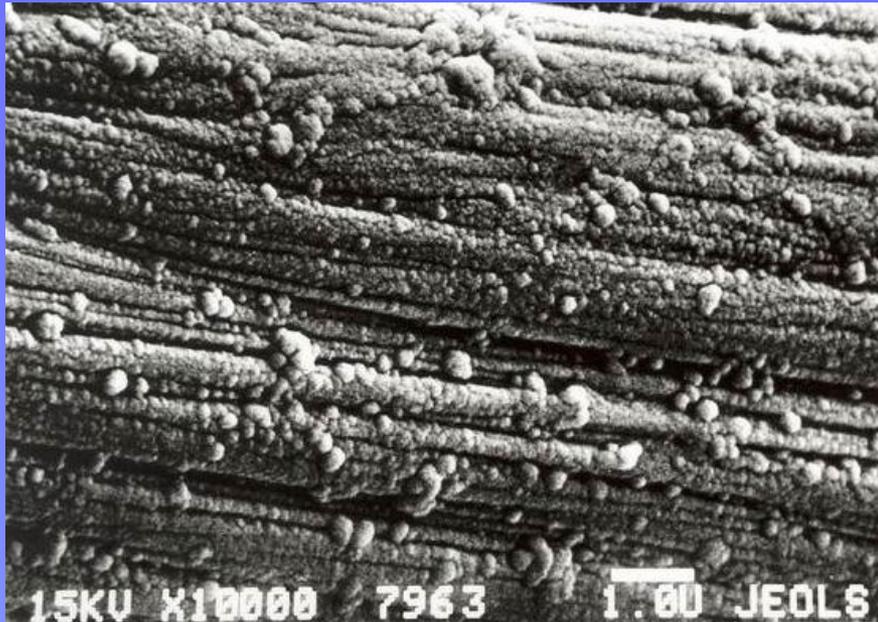
АСМ-изображения поверхности стеклоуглерода а) чистого и б) с адсорбированным мономером [Ni(SalEn)], $C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (режим фазового контраста). Размер «островков» 10-500 нм, высота 2 нм.

Изучение морфологии адсорбционного слоя комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ методом атомно-силовой микроскопии

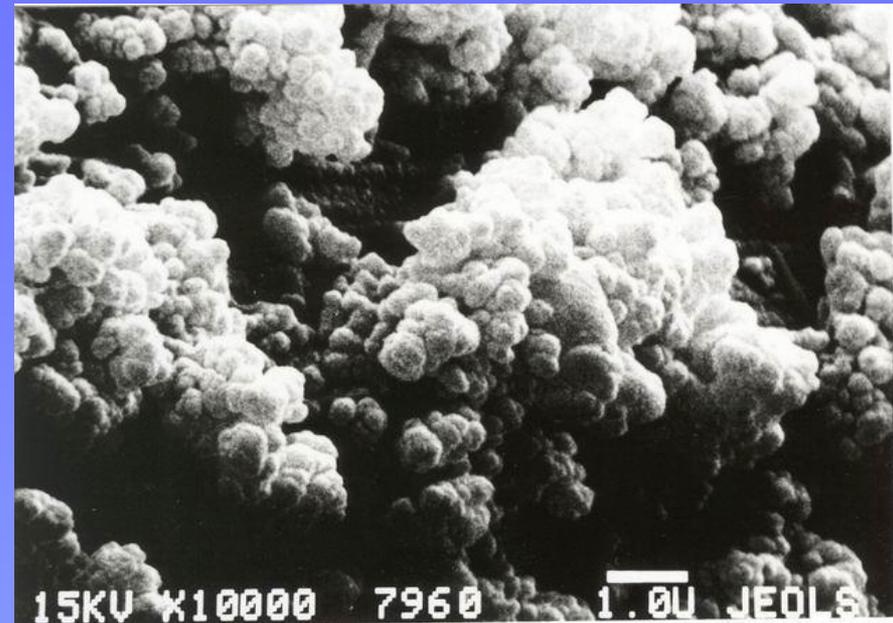


АСМ-изображения поверхности стеклоуглерода а) чистого и б) с адсорбированным мономером $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$, $C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (режим латеральных сил). Размер глобул 150-250 нм, высота ~ 30 нм.

Исследование морфологии пленок поли-[Ni(SalEn)]

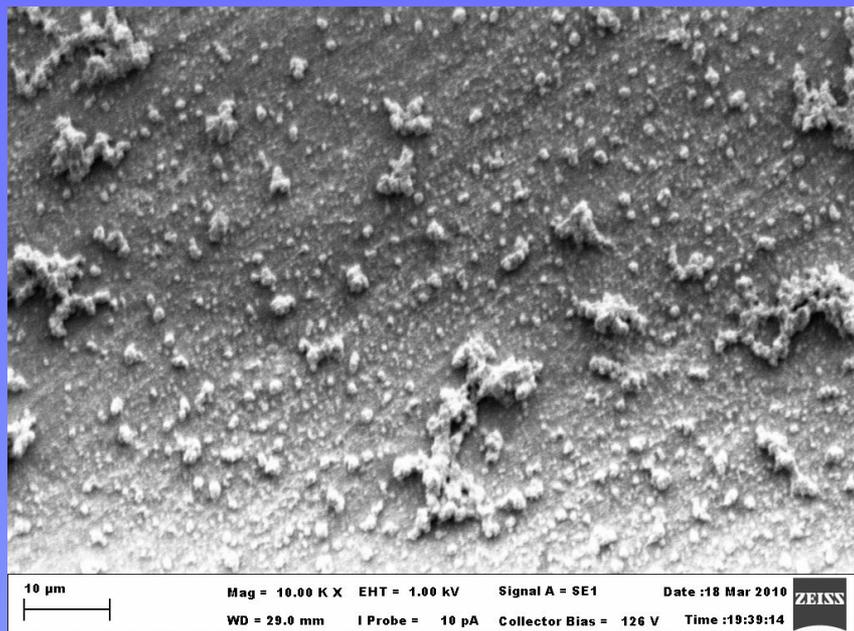


Электронная микрофотография углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом поли-[Ni(SalEn)], $C = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; увеличение в 10 000 раз

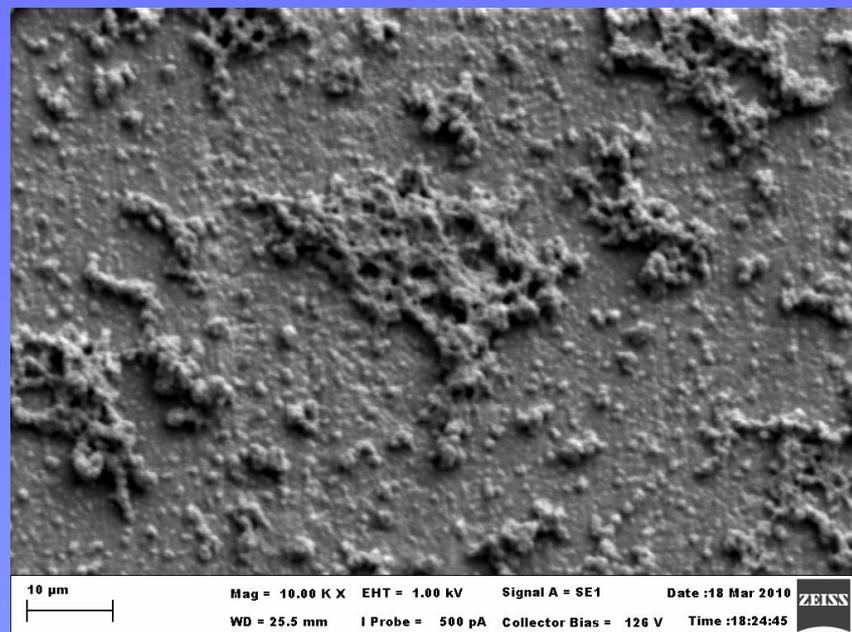


Электронная микрофотография углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом поли-[Ni(SalEn)], $C = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; увеличение в 10 000 раз

Исследование морфологии пленок поли-[Ni(CH₃O-SalEn)]



Электронная микрофотография углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом поли-[Ni(CH₃O-SalEn)], C = 1×10⁻⁴ моль/л; увеличение в 10 000 раз

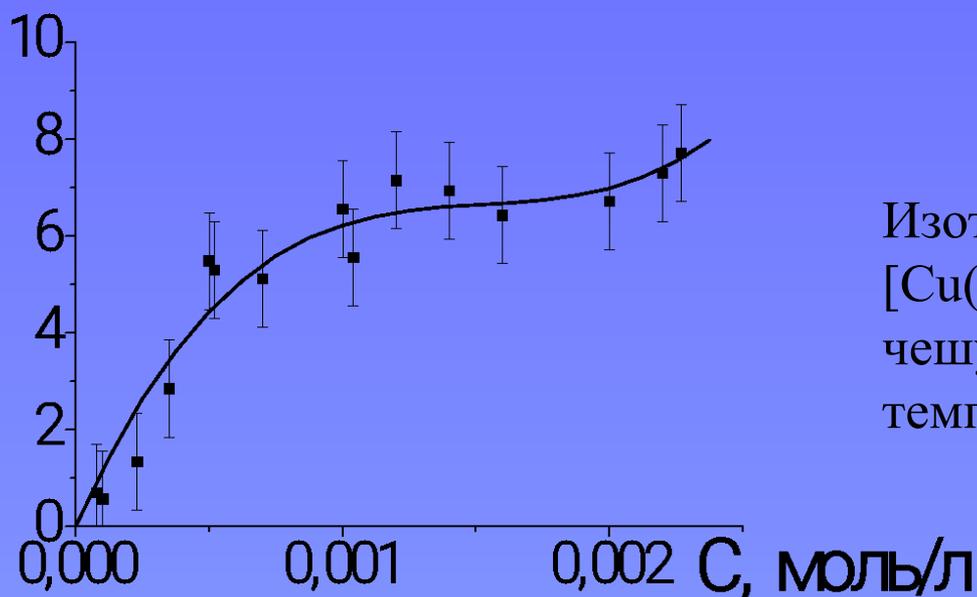


Электронная микрофотография углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом поли-[Ni(CH₃O-SalEn)], C = 1×10⁻³ моль/л; увеличение в 10 000 раз

Толщина пленок 420 ± 40 нм

Изотерма адсорбции комплекса [Cu(SalEn)]

$\Gamma \times 10^6$, моль/м²

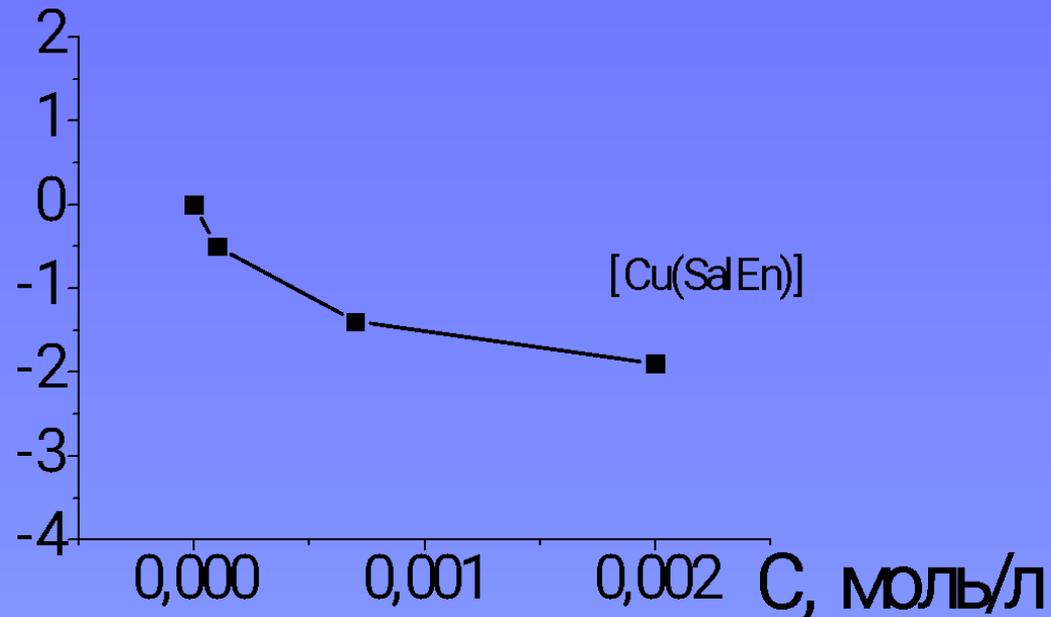


Изотерма адсорбции комплекса [Cu(SalEn)], полученная на чешуйчатом графите при температуре $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$.

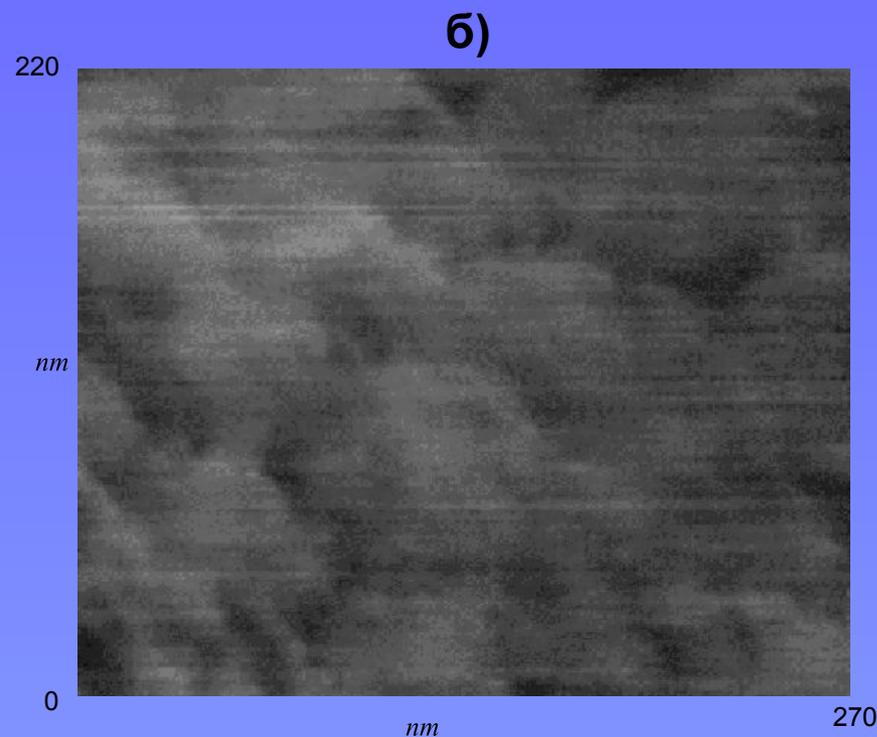
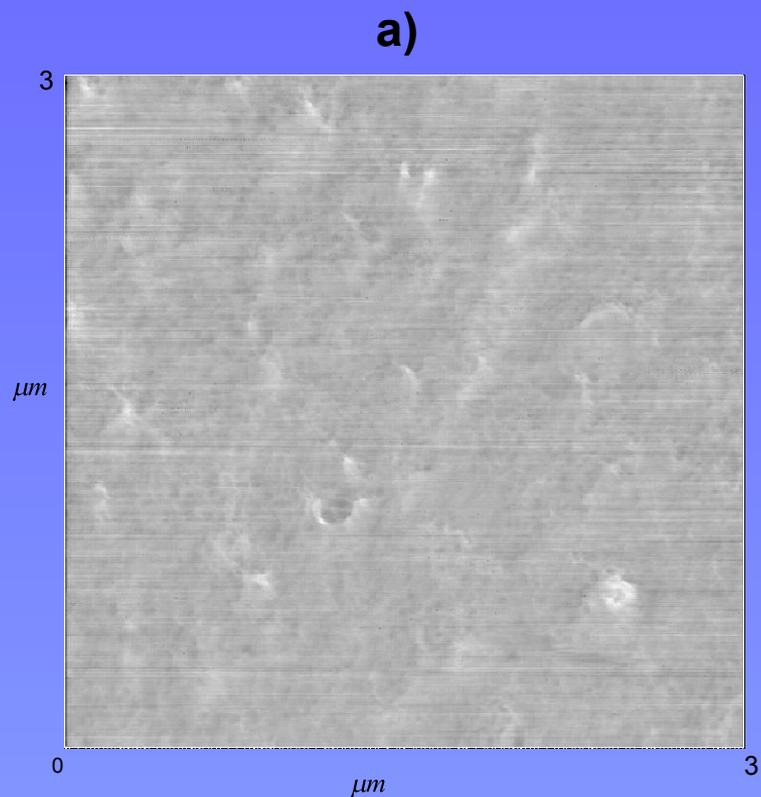
Комплекс	$\Gamma_{\max} \times 10^6$, моль/м ²	$\Delta G_{A,G}^0$, кДж/моль	$\Delta(\Delta G_{A,G}^0)$, кДж/моль	f^{ads}
[Cu(SalEn)]	6,0	-25,6	-15,6	74

Изменение емкости ДЭС в растворах комплекса меди (II)

ΔC , мкФ/см²

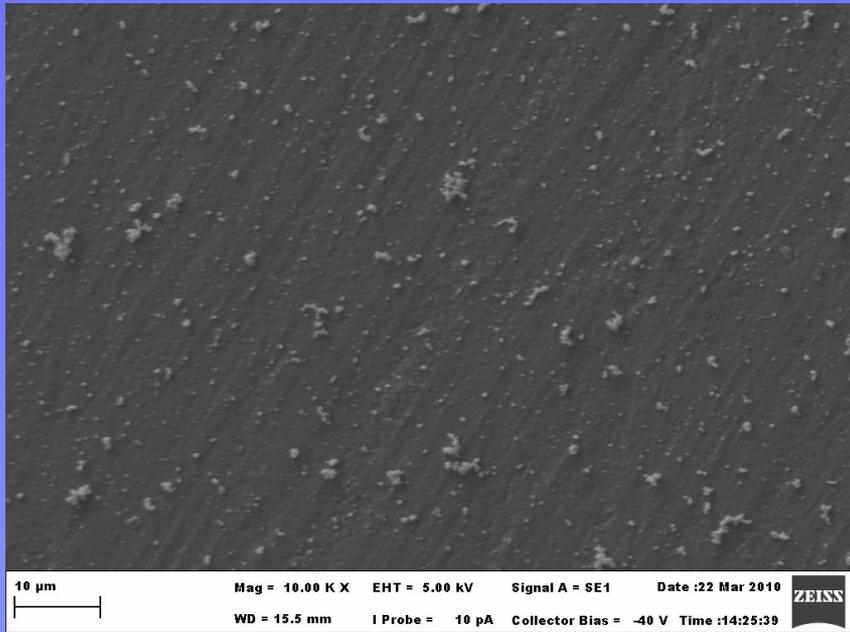


Зависимость изменения емкости ДЭС в растворах комплекса [Cu(SalEn)] по сравнению с раствором фонового электролита от концентрации комплекса в растворе.

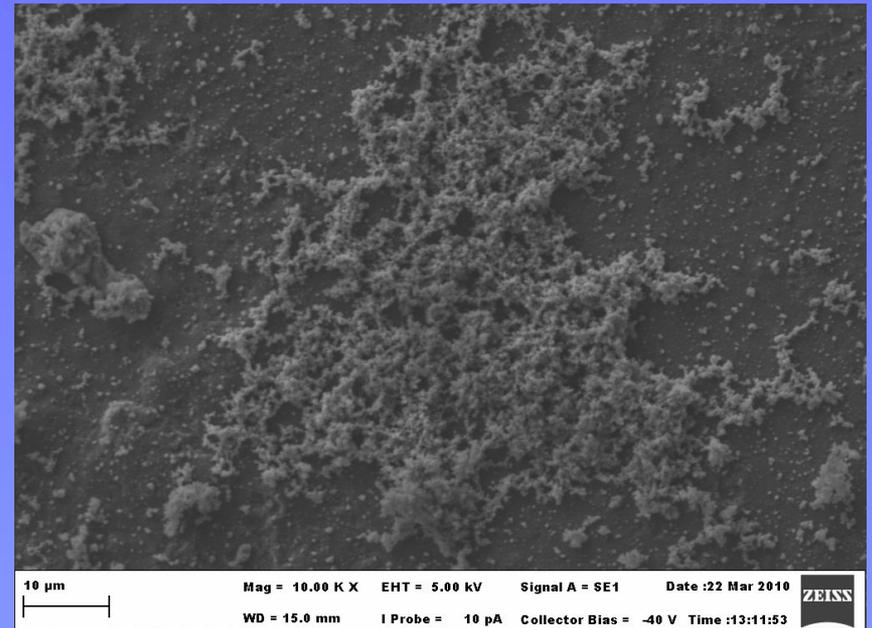


АСМ-изображения поверхности стеклоуглерода а) чистого и б) с адсорбированным мономером [Cu(SalEn)], $C = 2 \times 10^{-3}$ моль/л (режим латеральных сил). Размер глобул 80-100 нм, которые состоят из 5-7 шт более мелких образований диаметром ~ 30 нм.

Исследование морфологии пленок поли-[Cu(SalEn)]



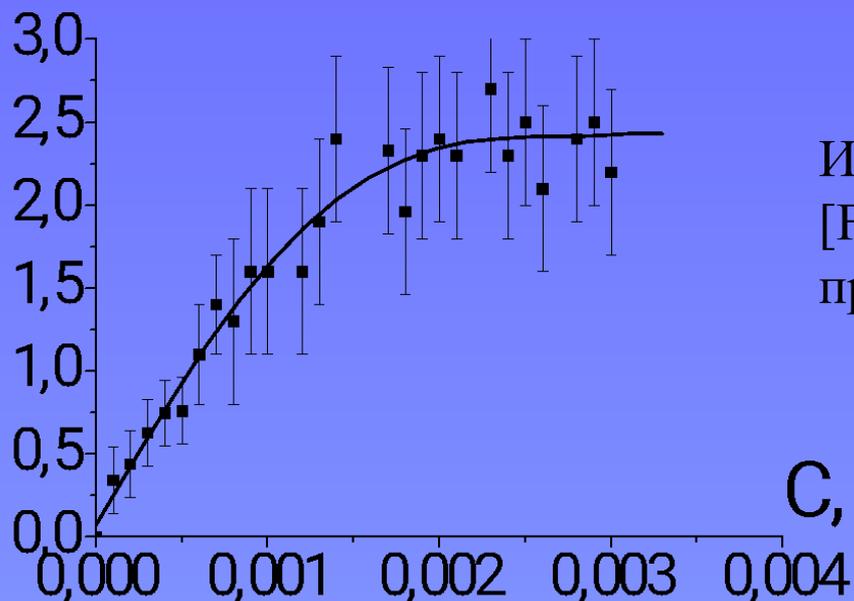
Электронная микрофотография углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом поли-[Cu(SalEn)], $C = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; увеличение в 10 000 раз.



Электронная микрофотография углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом поли-[Cu(SalEn)], $C = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; увеличение в 10 000 раз.

Изотерма адсорбции комплекса [Fe(SalEn)Cl]

$\Gamma \times 10^6$, моль/м²

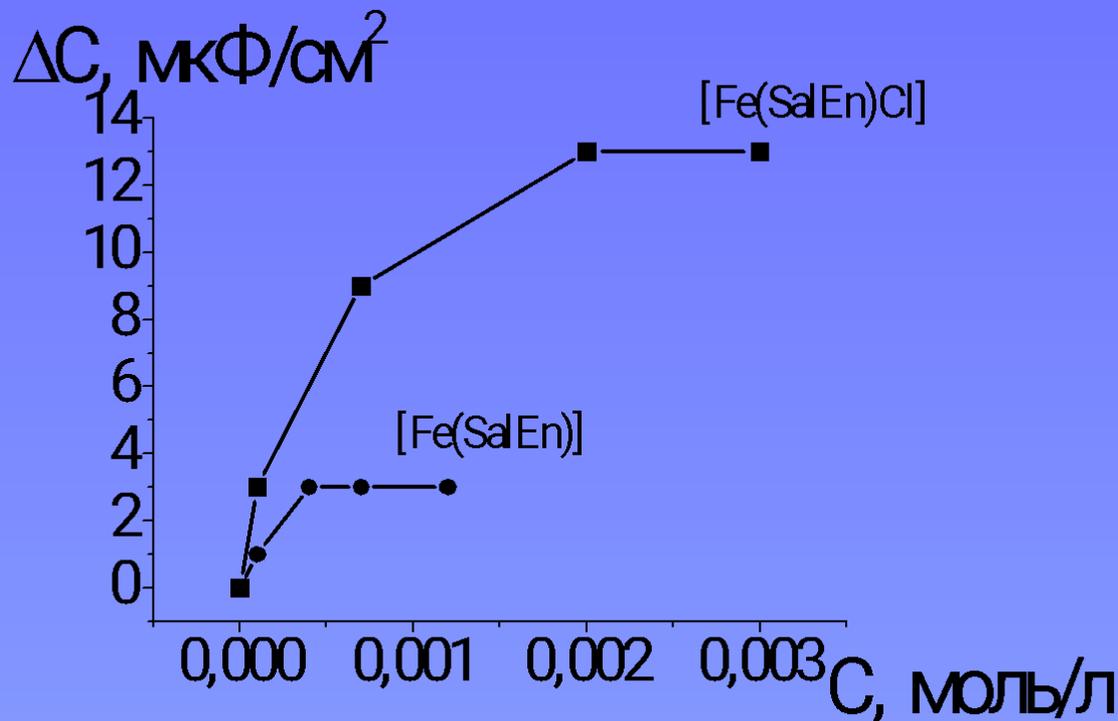


Изотерма адсорбции комплекса [Fe(SalEn)Cl] на чешуйчатом графите при температуре $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$.

C, моль/л

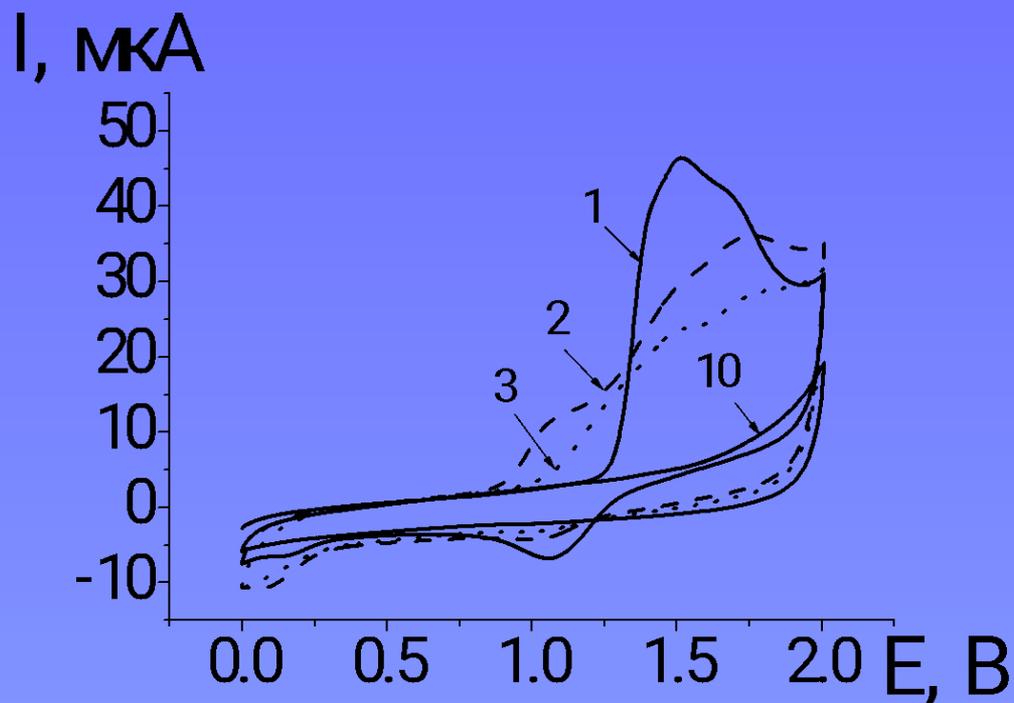
Комплекс	$\Gamma_{\max} \times 10^6$, моль/м ²	$\Delta G_{A,G}^0$, кДж/моль	$\Delta(\Delta G_{A,G}^0)$, кДж/моль	f^{ads}
[Fe(SalEn)Cl]	2,5	-24,0	-13,4	65

Изменение емкости ДЭС в растворах комплексов железа (II) и железа (III)



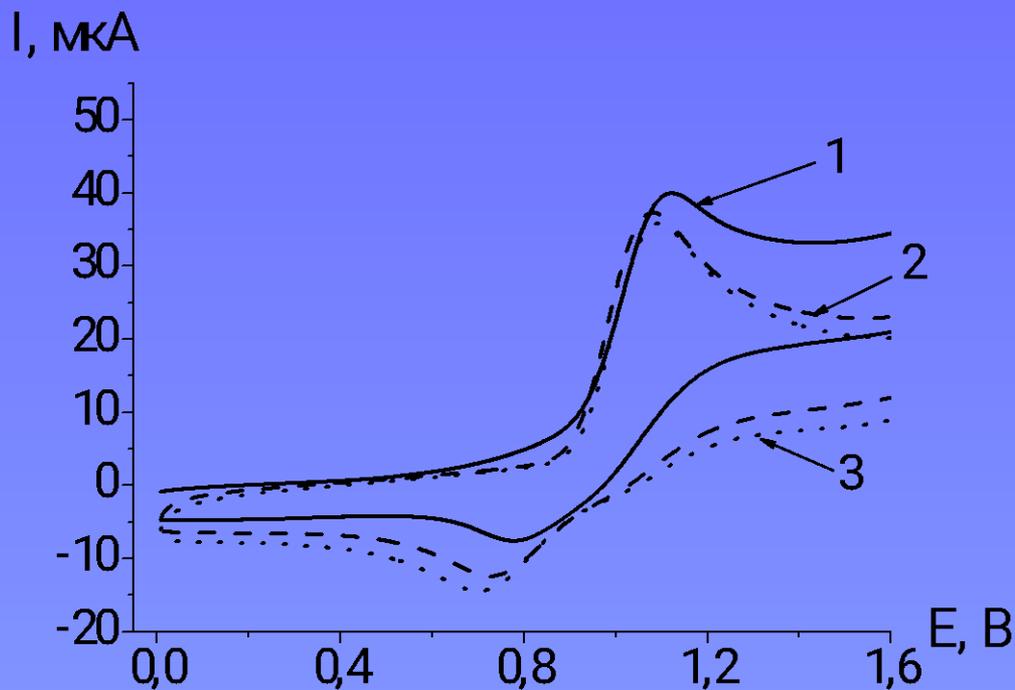
Зависимость изменения емкости ДЭС в растворах комплексов [Fe(SalEn)] [Fe(SalEn)Cl] по сравнению с раствором фонового электролита от концентрации комплексов в растворе.

Вольтамперограмма комплекса $[\text{Fe}(\text{SalEn})\text{Cl}]$



Циклические вольтамперограммы комплекса $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Cl}]$ ($C_k = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 0,1 моль/л растворе $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4$ в ацетонитриле на стеклоуглеродном электроде. Скорость сканирования потенциала $V_s = 50$ мВ/с. Цифрами обозначены номера циклов.

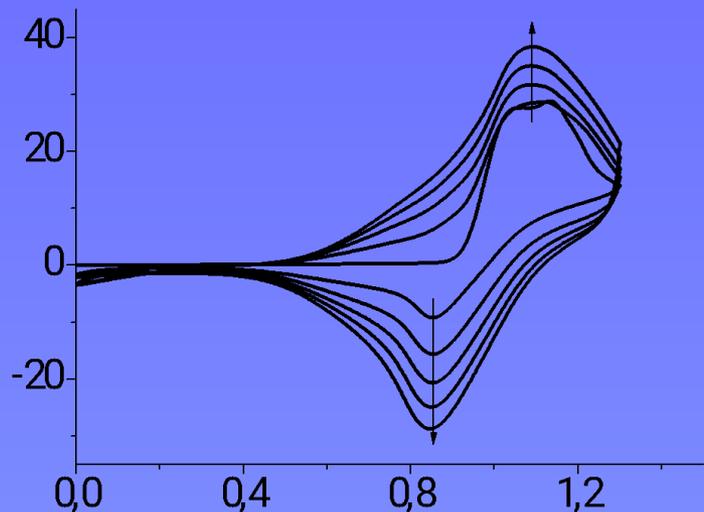
Вольтамперограмма фонового раствора, содержащего Cl^- ионы



Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в растворе фонового электролита 0,1 моль/л $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4/\text{АН}$, содержащего добавку $(\text{Et}_4\text{N})\text{Cl}$ в количестве 8×10^{-3} моль/л. $V_s = 50$ мВ/с. Цифрами обозначены номера циклов.

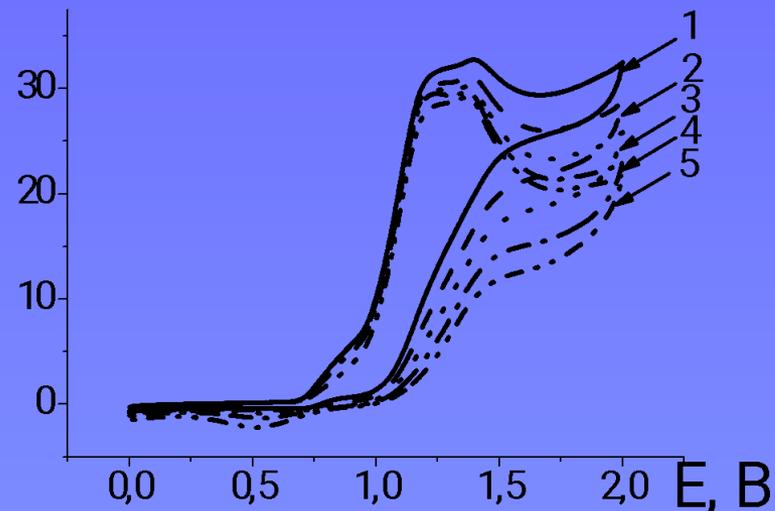
Вольтамперограммы комплекса [Ni(SalEn)]

I, мкА



Вольтамперограммы, зафиксированные на поверхности стеклоуглеродного электрода ($0,07 \text{ см}^2$) в растворе 1×10^{-3} моль/л комплекса [Ni(SalEn)] ($0,1$ моль/л $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4/\text{АН}$, $V_s = 0,05 \text{ В/с}$, в диапазоне сканирования потенциала $0 - 1,3 \text{ В}$).

I, мкА



Вольтамперограммы комплекса [Ni(SalEn)] ($C = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) в растворе $0,1$ моль/л $(\text{Et}_4\text{N})\text{BF}_4/\text{АН}$, содержащем 8×10^{-3} моль/л $(\text{Et}_4\text{N})\text{Cl}$, зафиксированная на стеклоуглеродном электроде. $V_s = 50 \text{ мВ/с}$. Цифрами обозначены номера циклов.

Итоги работы и выводы

1. Получены количественные данные, характеризующие адсорбцию комплексов $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$, $[\text{Cu}(\text{SalEn})]$ и $[\text{Fe}(\text{SalEn})\text{Cl}]$ на поверхности чешуйчатого графита. Рассчитаны энергия Гиббса адсорбции исследованных комплексов, коэффициенты активности мономеров в поверхностном слое. Полученные значения указывают на слабую хемосорбционную связь молекул мономера с поверхностью графита. Для комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$ характерна полислойная адсорбция.
2. Методом спектроскопии фарадеевского импеданса измерена емкость двойного электрического слоя (ДЭС) стеклоуглеродного электрода в растворах комплексов $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$, $[\text{Cu}(\text{SalEn})]$, $[\text{Fe}(\text{SalEn})]$ и $[\text{Fe}(\text{SalEn})\text{Cl}]$ разной концентрации. Показано, что увеличение концентрации комплексов в растворе приводит к возрастанию емкости ДЭС, исключение составляет комплекс $[\text{Cu}(\text{SalEn})]$.
3. С использованием метода атомно-силовой микроскопии была изучена морфология адсорбционных слоев комплексов $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$, $[\text{Cu}(\text{SalEn})]$. Была показана хемосорбционная природа процесса адсорбции и подтвержден полислойный характер адсорбции этих соединений. Показано, что введение в состав молекулы электрондонорной группы (CH_3O -группы) приводит к существенным изменениям в структуре поверхностного слоя.

Итоги работы и выводы

4. Предложена модель строения поверхностного слоя, образующегося при адсорбции мономерных комплексов $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$, $[\text{Cu}(\text{SalEn})]$ и $[\text{Fe}(\text{SalEn})]$, которая хорошо описывает полученные экспериментальные данные. Процесс адсорбции комплексов сопровождается частичным переносом заряда с молекул мономера на электрод. На поверхности графита может иметь место образование стековых структур.
5. Методом хроновольтамперометрии установлена лабильность атома хлора в молекуле комплекса $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Cl}]$ и его влияние на характер полимеризации данного комплекса.
6. Показано, что адсорбция комплекса $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Cl}]$ отлична от аналогичных комплексов никеля, меди и железа (II). На поверхности графита происходит образование мономолекулярного слоя, состоящего из плоско ориентированных молекул мономера. Наряду с этим, часть поверхности занята адсорбированными ионами хлора, которые присутствуют в растворе благодаря непрочной связи с молекулой комплекса.
7. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии изучена морфология полимерных пленок, образованных на основе комплексов $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalEn})]$, $[\text{Cu}(\text{SalEn})]$. Показано, что имеется связь между структурой адсорбционных слоев и свойствами образующихся полимеров.

Спасибо за внимание